



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101896574 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200880119858. 2

C07D 209/82 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 07

(30) 优先权数据

10-2007-0113852 2007. 11. 08 KR

10-2008-0073238 2008. 07. 25 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/006564 2008. 11. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/061145 EN 2009. 05. 14

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李载澈 金公谦 洪性佶 朴胎润

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司 11225

代理人 刘晔 朱梅

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

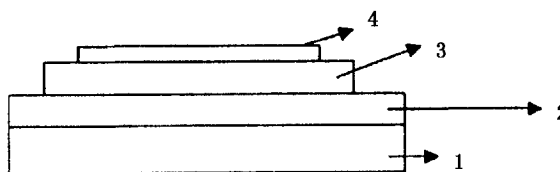
权利要求书 5 页 说明书 27 页 附图 1 页

(54) 发明名称

新型化合物和使用该化合物的有机发光器件

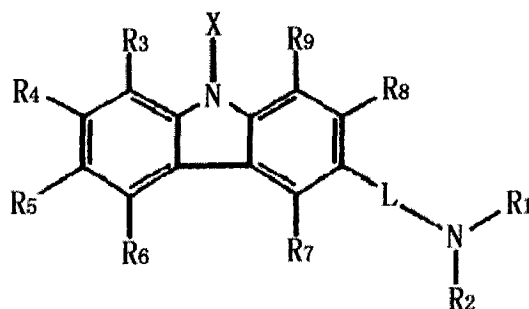
(57) 摘要

本发明提供了一种能极大地提高有机发光器件的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性的新型化合物,和在有机化合物层中包含该化合物的有机发光器件。



1. 一种通式 1 的化合物：

[通式 1]



其中，X 选自氢；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的咪唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的茚基；-N(R') (R'')；腈基；硝基；卤素；-CO-N(R') (R'') 和 -COO-R' 中，

R' 和 R'' 各自独立地选自氢、卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中，

L 为由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的且含有 6 ~ 40 个碳原子的亚芳基；由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的二价杂环基；或由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的亚芳基，

R₁ 和 R₂ 各自独立地选自氢、氘；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取

代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的咪唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的苄基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳硫基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧羰基；羟基；羧基；腈基；硝基；卤素； $-N(R')(R'')$ ；腈基；硝基；卤素； $-CO-N(R')(R'')$ 和 $-COO-R'$ 中，而且所述 R_1 和 R_2 可与相邻基团连接形成脂族缩合环或杂缩合环，以及

$R_3 \sim R_9$ 中的至少一个选自氘；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的咪唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的

苄基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的苄基；腈基； $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ 和 $-\text{COO}-\text{R}'$ 中，而且所述 $\text{R}_3 \sim \text{R}_9$ 可与相邻基团连接形成脂族缩合环或杂缩合环，以及 $\text{R}_3 \sim \text{R}_9$ 中的其余基团选自氢或氘。

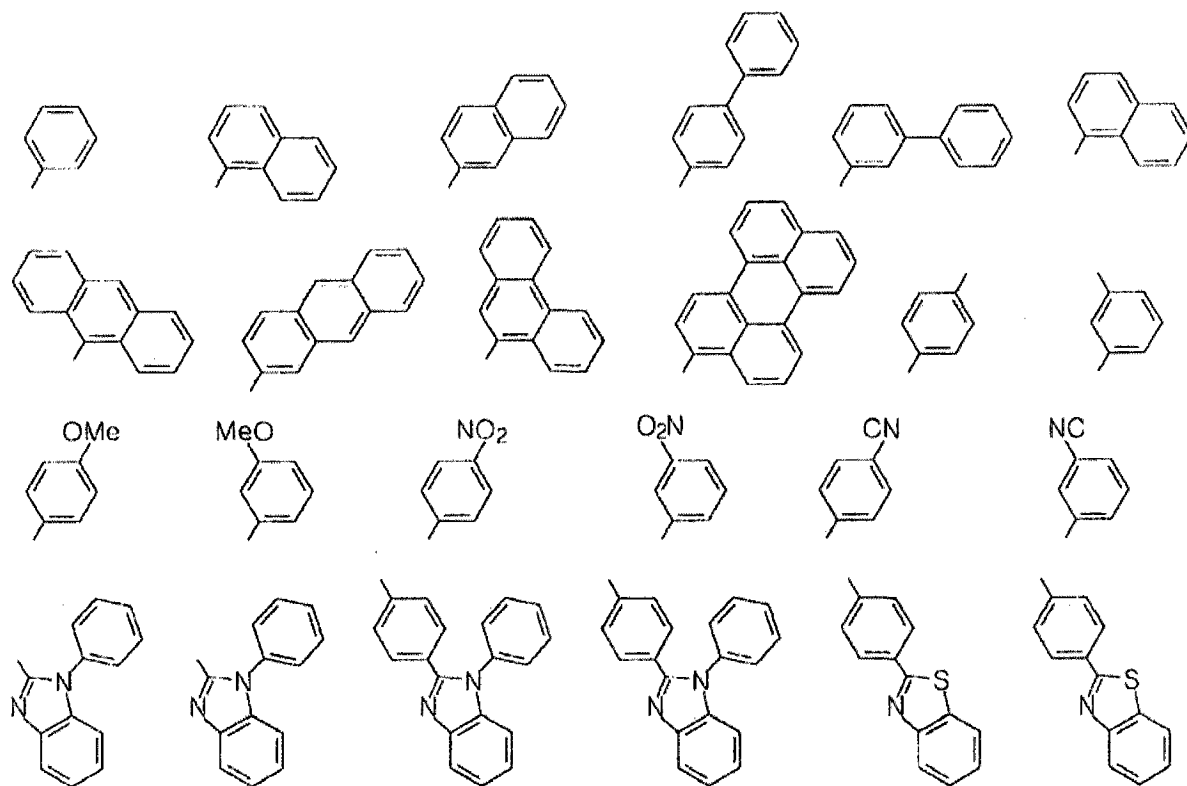
2. 根据权利要求1所述的化合物,其中,通式1中的X选自苯基、联苯基、三联苯基、茈萘基、萘基、菲基、蒽基、苊基、茚基、呔啶基、芴基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基和吲哚基中。

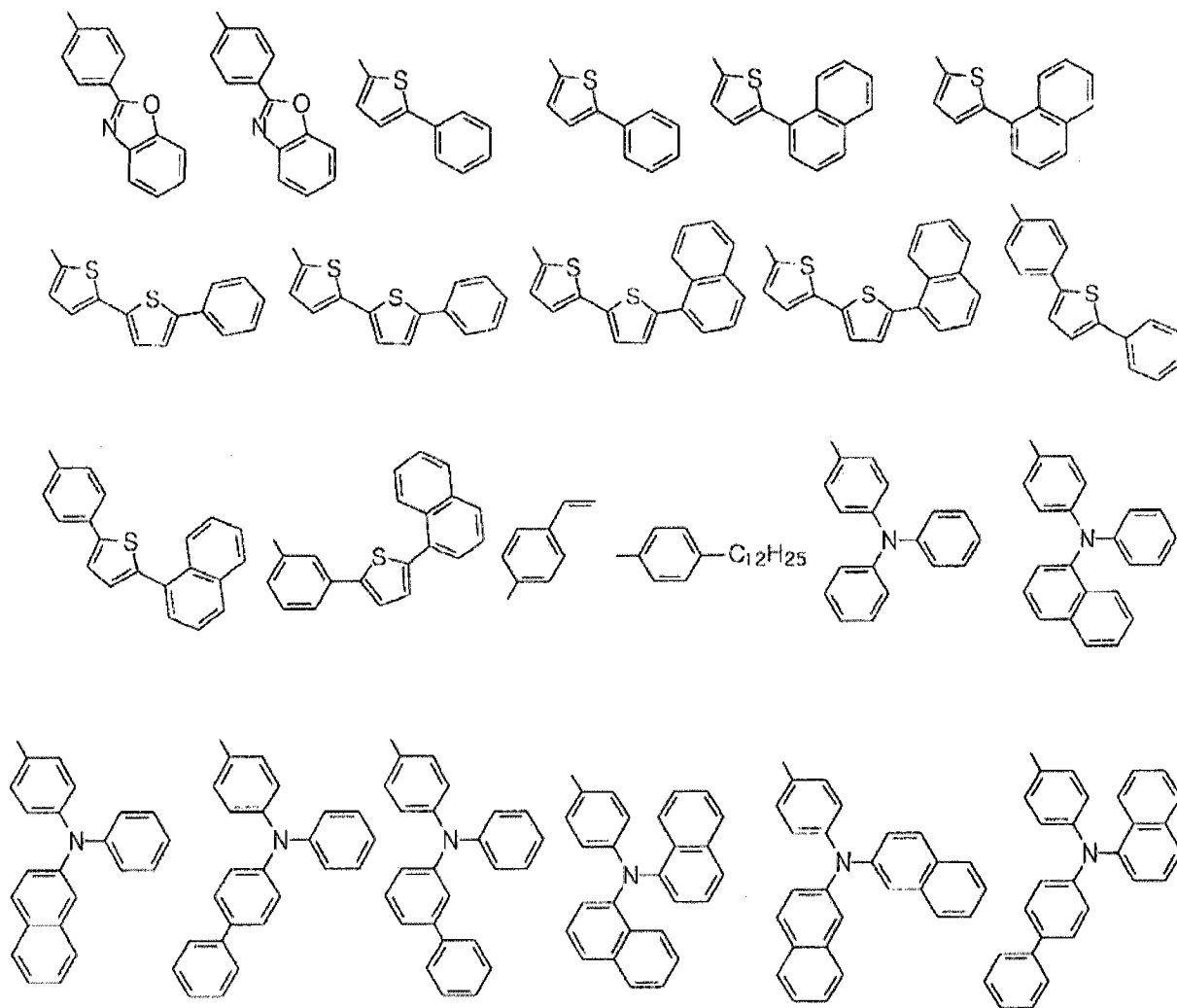
3. 根据权利要求1所述的化合物,其中,L为由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的亚苯基;由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含O、N或S和5或6个碳原子的二价杂环基;或由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的亚苄基。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中, L 为亚苯基或亚苄基。

5. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中, R_1 和 R_2 各自独立地为由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基; 或由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基。

6. 根据权利要求1所述的化合物, 其中, R_1 和 R_2 各自独立地为下列基团中的任意一种:





7. 一种有机发光器件,其包括依次层叠的下列各层:第一电极;有机材料层,其包括一层或多层并且具有发光层;和第二电极,其中,该有机发光器件所包括的一层或多层有机材料层中包含权利要求1~3中任一项所述的通式1的化合物或者引入了热固性基团或可光固化官能团的通式1的化合物。

8. 根据权利要求7所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包括空穴传输层,并且该空穴传输层包含通式1的化合物或者引入了热固性基团或可光固化官能团的通式1的化合物。

9. 根据权利要求7所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包括空穴注入层,并且该空穴注入层包含通式1的化合物或者引入了热固性基团或可光固化官能团的通式1的化合物。

10. 根据权利要求 7 所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包括既可注入又可传输空穴的层,并且该层包含通式 1 的化合物或者引入了热固性基团或可光固化官能团的通式 1 的化合物。

11. 根据权利要求 7 所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包括电子注入和传输

层,并且该电子注入和传输层包含通式 1 的化合物或者引入了热固性基团或可光固化官能团的通式 1 的化合物。

12. 根据权利要求 7 所述的有机发光器件,其中,所述发光层包含通式 1 的化合物或者引入了热固性基团或可光固化官能团的通式 1 的化合物。

新型化合物和使用该化合物的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光器件,其中,有机化合物层中包含一种能极大地提高有机发光器件的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性的新型化合物。本申请要求于 2007 年 11 月 18 日和 2008 年 7 月 25 日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第 10-2007-0113852 和 10-2008-0073238 号的优先权,其披露内容以引用的方式全部并入本文。

背景技术

[0002] 有机发光现象为通过特定有机分子的内部作用将电流转化为可见光的实例。有机发光现象基于下述机理。当将有机材料层置于阳极和阴极之间时,如果在两个电极之间施加电压,则电子和空穴从阴极和阳极注入有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴复合形成激子,激子还原到基态发光。基于上述机理的有机发光器件通常包括阴极、阳极和置于其间的有机材料层,例如,包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层。

[0003] 有机发光器件中使用的材料主要为纯有机材料或有机材料和金属的配合物。有机发光器件中使用的材料根据其用途可以分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料或电子注入材料。与此相关,主要使用易于被氧化且在其被氧化时电化学稳定的具有 p- 型特性的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时,使用易于被还原且在其被还原时电化学稳定的具有 n- 型特性的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。优选既具有 p- 型特性又具有 n- 型特性的有机材料作为发光层材料,其在被氧化和被还原时是稳定的。同样优选在形成激子时具有较高的将激子转化为光的发光效率的材料。

[0004] 另外,优选的是,有机发光器件中使用的材料进一步具有下述特性。

[0005] 第一,优选的是,有机发光器件中使用的材料具有优异的热稳定性。其原因是由有机发光器件中电荷的运动产生焦耳热。最近已被用作空穴传输层材料的 NPB 具有 100℃ 或更低的玻璃化转变温度,因此其难以用于需要高电流的有机发光器件。

[0006] 第二,为了制备能够在低电压启动且具有高效率的有机发光器件,注入有机发光器件的空穴和电子必须被平稳地传输至发光层,并且不能被释放出该发光层。为此目的,有机发光器件中使用的材料必须具有适当的带隙以及适当的 HOMO 或 LUMO 能级。现在用作使用溶液涂敷法制备的有机发光器件的空穴传输材料的 PEDOT:PSS 的 LUMO 能级低于用作发光层材料的有机材料的 LUMO 能级,因此难以制备具有高效率 and 长寿命的有机发光器件。

[0007] 此外,有机发光器件中使用的材料必须具有优异的化学稳定性、电荷迁移率以及与电极或相邻层的界面特性。换句话说,有机发光器件中使用的材料必须很少由于水汽或氧气而受损。此外,必须确保适当的空穴或电子迁移率,从而平衡有机发光器件的发光层中的空穴和电子的浓度,以使激子的形成最大化。另外,其与包含金属或金属氧化物的电极必须具有良好的界面,以确保所述器件的稳定性。

[0008] 因此,在本领域中需要开发出满足上述要求的有机材料。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 因此,本发明的目的是提供一种包含杂环化合物衍生物的有机发光器件,其中,该杂环化合物衍生物能够满足用于有机发光器件的材料所需的条件,例如适当的能级、电化学稳定性和热稳定性,并且其化学结构能够根据取代基而发挥有机发光器件中所需的各种功能。

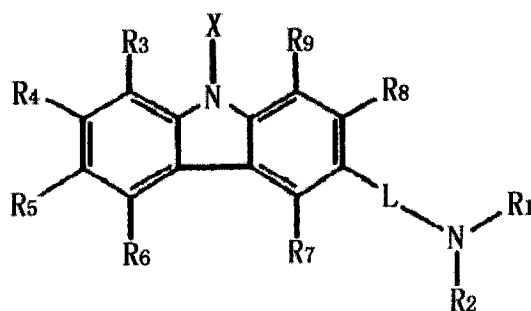
[0011] 技术方案

[0012] 本发明提供了下列通式 1 的化合物。

[0013] 另外,本发明提供了一种有机发光器件,其包括:第一电极;有机材料层,其具有一层或多层并包括发光层;和第二电极,其中,第一电极、有机材料层和第二电极形成层叠结构,并且该有机材料层中的至少一层包含下述通式 1 的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的通式 1 的化合物。

[0014] [通式 1]

[0015]



[0016] 其中, X 为选自氢;由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷基;由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧基;由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基;由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基;由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基;由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的咪唑基;由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茚基、

腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的苄基；-N(R') (R'')；腈基；硝基；卤素；-CO-N(R') (R'') 和 -COO-R' 中，

[0017] R' 和 R'' 各自独立地选自氢、卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的苄基、腈基和乙炔基中，

[0018] L 为由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的且含有 6~40 个碳原子的亚芳基；由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的二价杂环基；或由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的亚苄基，

[0019] R_1 和 R_2 各自独立地选自氢；氘；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的呋唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的茛基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳硫基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧羰基；羰基；羧基；腈基；硝基；卤素； $-N(R')(R'')$ ；腈基；硝基；卤素； $-CO-N(R')(R'')$ 和 $-COO-R'$ 中，而且所述 R_1 和 R_2 可与相邻基团连接形成脂族缩合环或杂缩合环，以及

[0020] $R_3 \sim R_9$ 中的至少一个选自氘；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的呋唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的茚基；腈基； $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ 和 $-\text{COO}-\text{R}'$ 中，而且所述 $R_3 \sim R_9$ 可与相邻基团连接形成脂族缩合环或杂缩合环，以及 $R_3 \sim R_9$ 中的其余基团选自氢或氘。

[0021] 有益效果

[0022] 构造根据本发明的化合物为的是提高空穴和电子的稳定性，同时通过将氘引入到呋唑中使呋唑的特性不发生大的变化。本发明的化合物可以用作有机材料层的材料，特别是有机发光器件中的空穴注入材料和 / 或空穴传输材料，并且当其用于有机发光器件时，可以降低该器件的驱动电压，提高其发光效率并改善该器件的寿命性能。

附图说明

[0023] 图 1 图示了包括基板 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4 的有机发光器件；以及

[0024] 图 2 图示了包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4 的有机发光器件。

具体实施方式

[0025] 下面将给出通式 1 的取代基的详细说明。

[0026] 优选通式 1 中的 X 选自氢；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茚基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取

代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的呋唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的茛基； $-N(R')(R'')$ ；腈基；硝基；卤素； $-CO-N(R')(R'')$ 和 $-COO-R'$ 中，以及

[0027] 优选 R' 和 R'' 分别独立地选自氢、卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中。

[0028] 另外，当通式 1 中的 X 为芳基时，其可以选自单环芳环，如苯基、联苯基、三联苯基和茛基；和多环芳环，如萘基、蒽基、菲基、茛基和茛基，而当 X 为杂环基时，其可以选自噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基和吡啶基中；也可选自呋唑基和茛基中，但并不限于这些。

[0029] 通式 1 中的 L 优选为由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的且含有 6 ~ 40 个碳原子的亚芳基；由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的二价杂环基；或由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的亚茛基。

[0030] 另外，更优选 L 为由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的亚苯基；由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 和 5 或 6 个碳原子的二价杂环基；或由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代的亚茛基，最优选其为亚苯基或亚茛基。

[0031] 通式 1 中 R_1 和 R_2 各自独立地选自氢；氘；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代

或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的咪唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的茛基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳氧基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳硫基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的烷氧羰基；羟基；羧基；腈基；硝基；卤素； $-N(R')(R'')$ ；腈基；硝基；卤素； $-CO-N(R')(R'')$ 和 $-COO-R'$ 中，而且所述 R_1 和 R_2 可与相邻基团连接形成脂族缩合环或杂缩合环，以及

[0032] 优选 $R_3 \sim R_9$ 中的至少一个选自氘；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的链烯基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的咪唑基；由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的茛基；腈基； $-CO-N(R')(R'')$ 和 $-COO-R'$ 中，而且所述 $R_3 \sim R_9$ 可与相邻基团连接形成脂族缩合环或杂缩合环，以及 $R_3 \sim R_9$ 中的其余基团选自氢或氘。

[0033] 另外，更优选 R_1 和 R_2 各自独立地为由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的芳基；或由选自卤素、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的茛基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代的且包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基。

[0034] 另外，最优选 R_1 和 R_2 各自独立地为下述基团中的任何一个，但并不局限于这些。

[0035]

[0037] 在通式 1 的 $R_1 \sim R_9$ 中,对烷基、烷氧基、链烯基的碳原子数没有特别限制,但优选为 1 ~ 20。

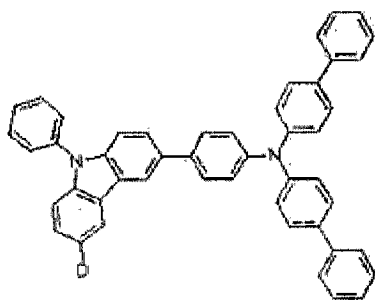
[0038] 所述化合物中包含的烷基的长度不影响该化合物的共轭长度,但可以辅助性地影响向有机发光器件施用该化合物的方法,例如,采用真空沉积法或溶液涂敷法。

[0039] 通式 1 中的 $R_1 \sim R_9$ 的芳基的例证性但非限制性的例子包括:单环芳环,如苯基、联苯基、三联苯基和茈基;和多环芳环,如萘基、蒽基、菲基、芘基和茈基。

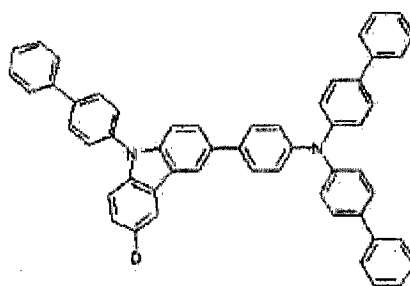
[0040] 通式 1 中的 $R_1 \sim R_9$ 的杂环基的例证性但非限制性的例子包括:噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基和吡啶基。

[0041] 优选地,通式 1 的化合物可为下列化学式所表示的化合物。

[0042]

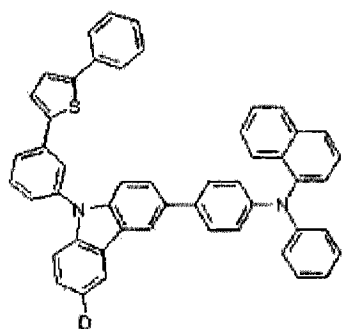


[0043] [式 2]

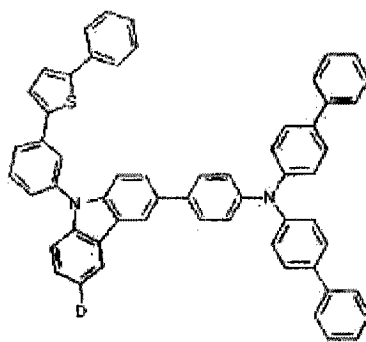


[式 3]

[0044]

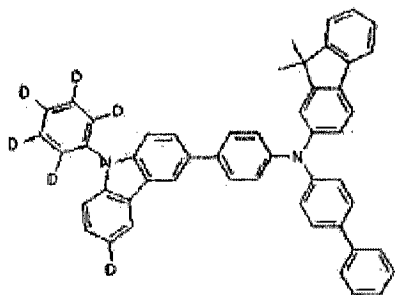


[0045] [式 4]

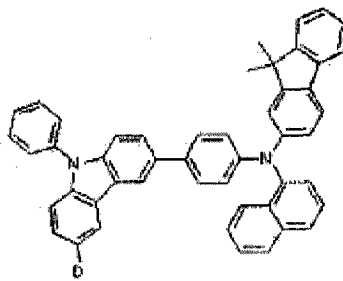


[式 5]

[0046]

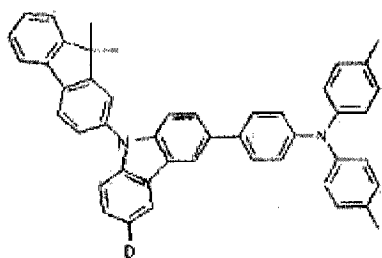


[0047] [式 6]



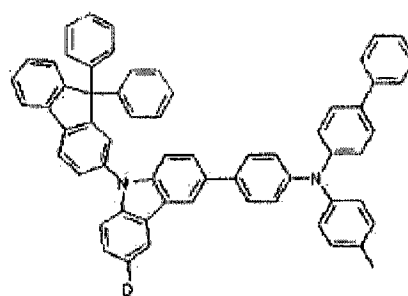
[式 7]

[0048]

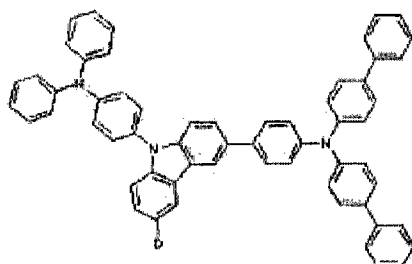


[0049] [式 8]

[0050]

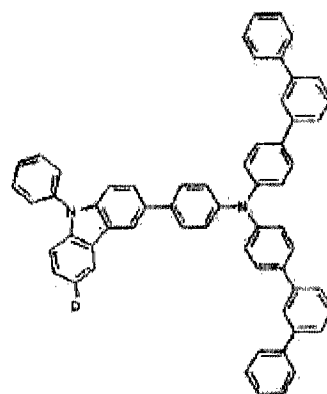


[式 9]

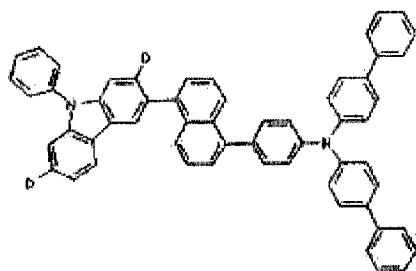


[0051] [式 10]

[0052]

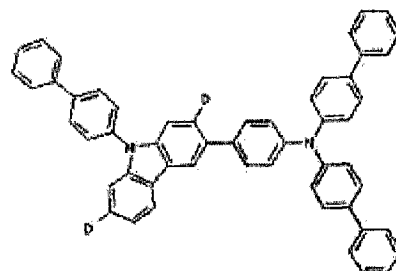


[式 11]

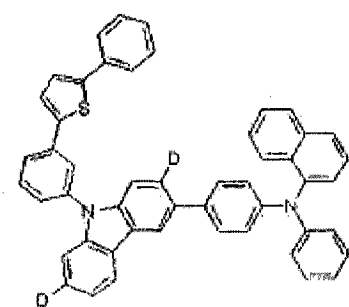


[0053] [式 12]

[0054]

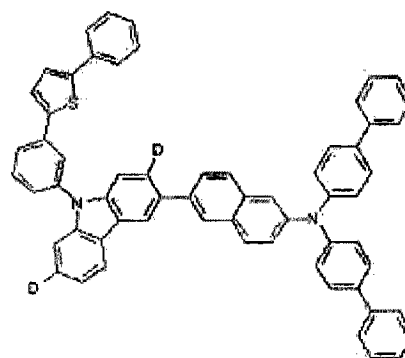


[式 13]

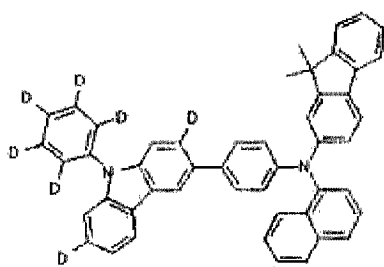


[0055] [式 14]

[0056]

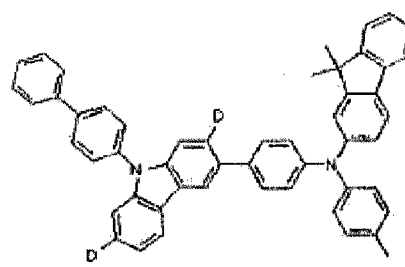


[式 15]

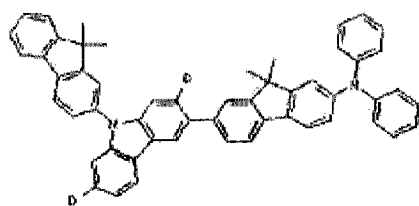


[0057] [式 16]

[0058]

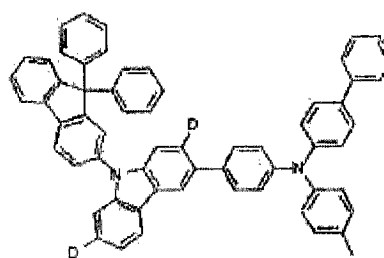


[式 17]

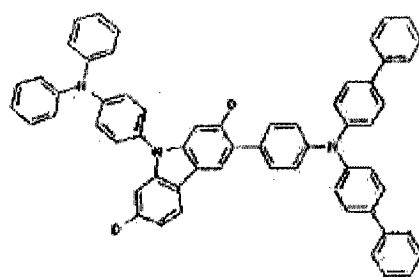


[0059] [式 18]

[0060]

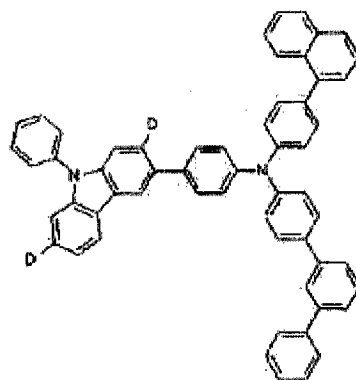


[式 19]

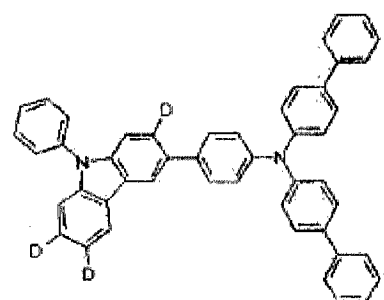


[0061] [式 20]

[0062]

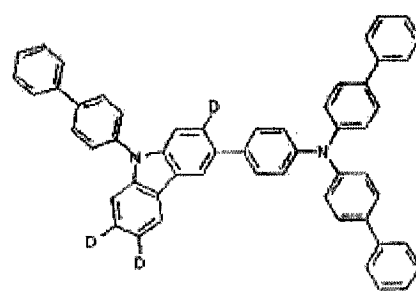


[式 21]

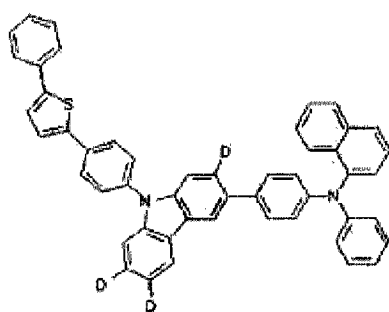


[0063] [式 22]

[0064]

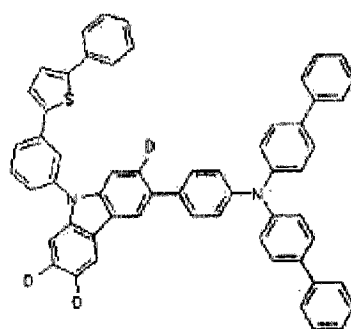


[式 23]

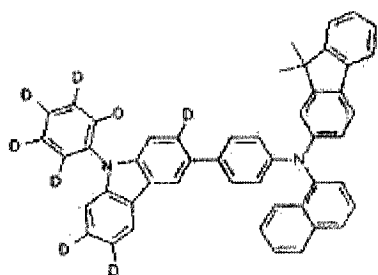


[0065] [式 24]

[0066]

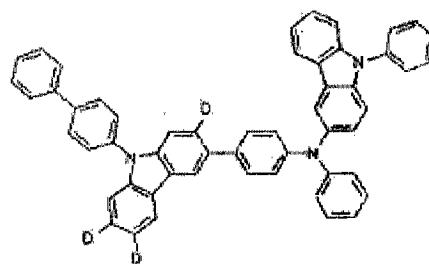


[式 25]

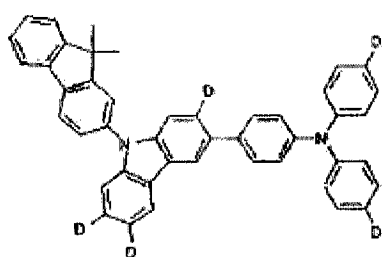


[0067] [式 26]

[0068]

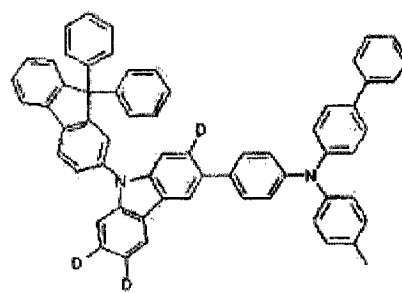


[式 27]

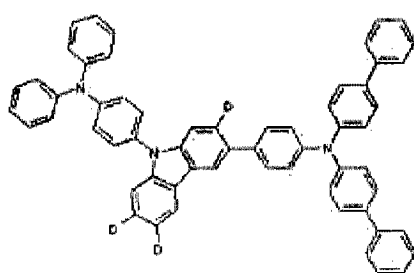


[0069] [式 28]

[0070]

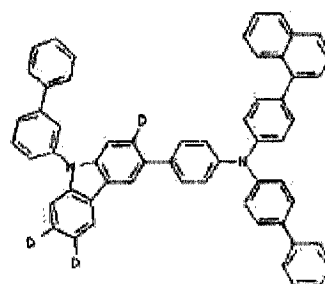


[式 29]

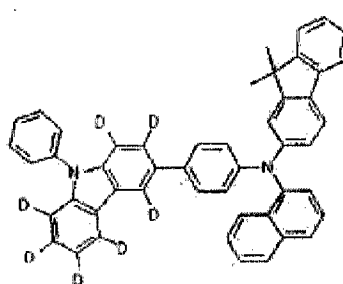
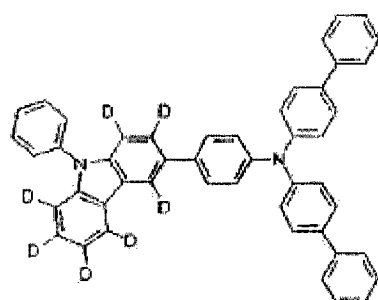


[0071] [式 30]

[0072]



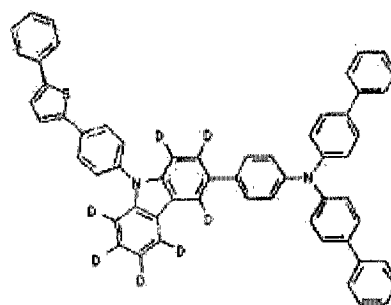
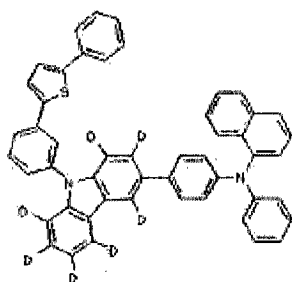
[式 31]



[0073] [式 32]

[式 33]

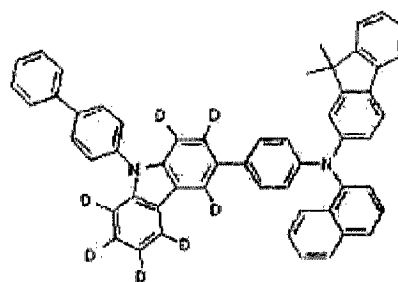
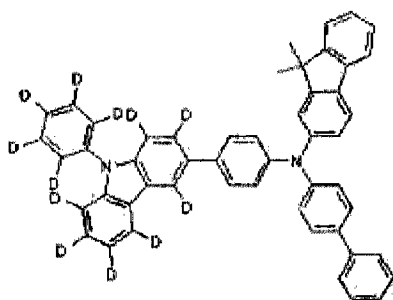
[0074]



[0075] [式 34]

[式 35]

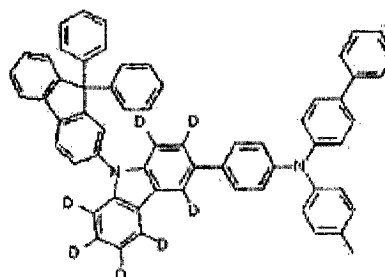
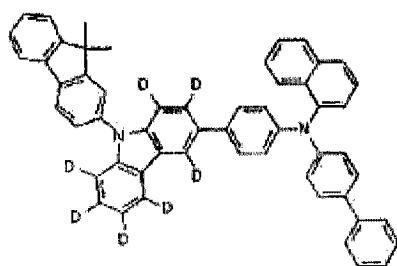
[0076]



[0077] [式 36]

[式 37]

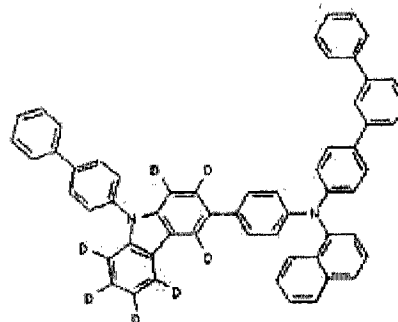
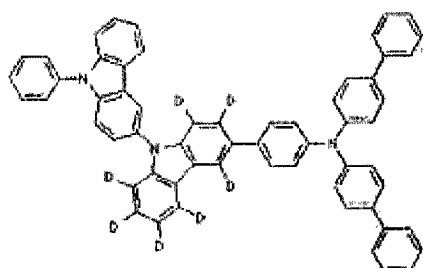
[0078]



[0079] [式 38]

[式 39]

[0080]



[0081] [式 40]

[式 41]

[0082] 如通式 1 所示, 通过将其中呋唑被亚芳基等取代的结构作为母核结构, 并引入多种取代基, 特别是氘, 使通式 1 的化合物具有适用于有机发光器件中使用的有机材料层的特性。

[0083] 所述化合物的共轭长度与能带隙密切相关。具体地说, 能带隙随着该化合物共轭

长度的增加而降低。如上所述,由于共轭结构限于通式 1 化合物的母核结构中,所以该母核结构具有较大的能带隙。

[0084] 如上所述,在本发明中,将多种取代基引入具有较大能带隙的母核结构中的 $R_1 \sim R_9$ 位置和 X 位置,以制备具有多种能带隙的化合物。通常,通过向具有较大能带隙的母核结构引入取代基易于控制能带隙,但是通过向具有较小能带隙的母核结构引入取代基难以显著控制能带隙。此外,在本发明中,通过向所述母核结构的 $R_1 \sim R_9$ 和 X 引入多种取代基可以控制所述化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

[0085] 另外,通过向所述母核结构引入多种取代基,可以获得具有该取代基固有特性的化合物。例如,将在有机发光器件的制备过程中经常应用于空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料和电子传输层材料的取代基引入该母核结构,以制备能够满足各有机材料层需要的材料。

[0086] 由于通式 1 化合物的母核结构包括胺结构,所以其具有适合于有机发光器件中的空穴注入和 / 或空穴传输材料的能级。在本发明中,根据将用于有机发光器件中的由通式 1 表示的化合物中的取代基来选择具有适当能级的化合物,从而可以制备具有低驱动电压和高发光效率的器件。

[0087] 此外,将多种取代基,特别是氢或氘,引入到所述母核结构上,以精确地控制能带隙,并改善与有机材料的界面特性,由此将所述化合物应用于多种领域。

[0088] 同时,由于通式 1 的化合物具有较高的玻璃化转变温度 (T_g),所以其具有优异的热稳定性。这种热稳定性的提高是向器件提供驱动稳定性的重要因素。

[0089] 此外,在有机发光器件的制备过程中,可以通过真空沉积法或溶液涂敷法使用通式 1 的化合物形成有机材料层。与此相关,溶液涂敷法的例证性但非限制性的例子包括旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷涂法和辊涂法。

[0090] 本发明的有机发光器件可以通过已知的方法使用已知的材料来制备,仅有的改动是有机材料层的至少一层包含本发明的化合物,即通式 1 的化合物。

[0091] 根据本发明的有机发光器件的有机材料层可以具有单层结构,或具有其中层合了至少两层的多层结构。例如,本发明的有机发光器件可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层或电子注入层作为有机材料层。然而,所述有机发光器件的结构不限于此,而是可以包括较少数量的有机材料层。

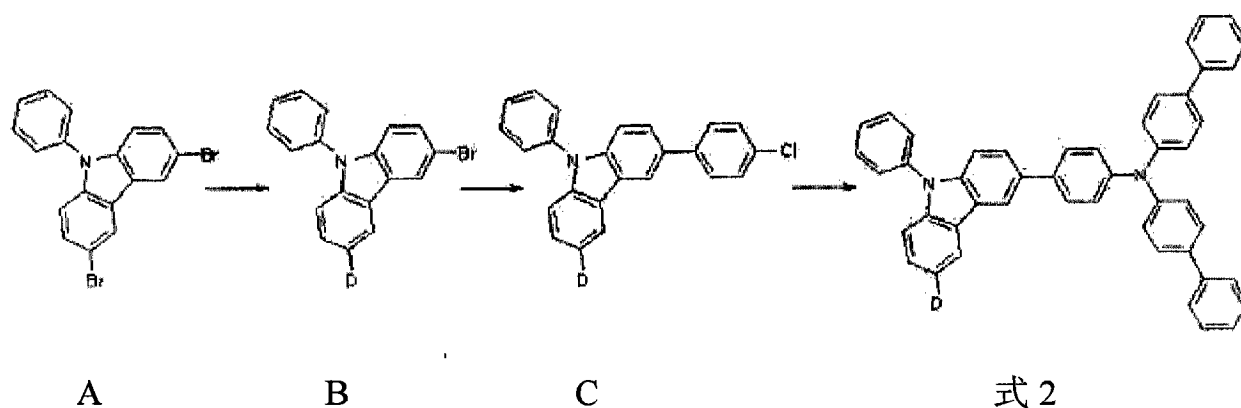
[0092] 此外,例如,本发明的有机发光器件可以通过在基板上依次层叠第一电极、有机材料层和第二电极而制备。与此相关,可以使用物理气相沉积 (PVD) 法,如溅射法或电子束蒸发法,但所述方法不限于这些。

[0093] 实施例

[0094] 根据下面给出的以举例说明本发明而不理解为对本发明的限制的实施例,可以获得对制备由通式 1 表示的有机化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法的更好的理解。

[0095] < 实施例 1 > 式 2 所示化合物的制备

[0096]



[0097] < 实施例 1-1> 化合物 A 的制备

[0098] 将 N- 苯基咔唑 (27g, 111mmol) 溶解在氯仿 (200ml) 中, 向其中加入 N- 溴丁二酰亚胺 (39.5g, 222mmol), 并在常温下搅拌 5 小时。然后向反应液中加入蒸馏水并萃取有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥, 在减压下蒸馏, 并用四氢呋喃和乙醇重结晶, 从而制得化合物 A (39g, 收率 88%)。MS : $[M+H]^+ = 401$ 。

[0099] < 实施例 1-2> 化合物 B 的制备

[0100] 将实施例 1-1 制备的化合物 A (30g, 74.8mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (200ml) 中, 在 -78°C 下向其中滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 36ml, 89.8mmol), 1 小时后, 向其中加入重水 (2.24g, 112mmol)。加热使温度升至常温后, 向其中加入水 (50ml), 并进行搅拌, 然后分离出有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 在减压下进行蒸馏, 用己烷重结晶, 从而制得化合物 B (12g, 收率 50%)。MS : $[M+H]^+ = 323$ 。

[0101] < 实施例 1-3> 化合物 C 的制备

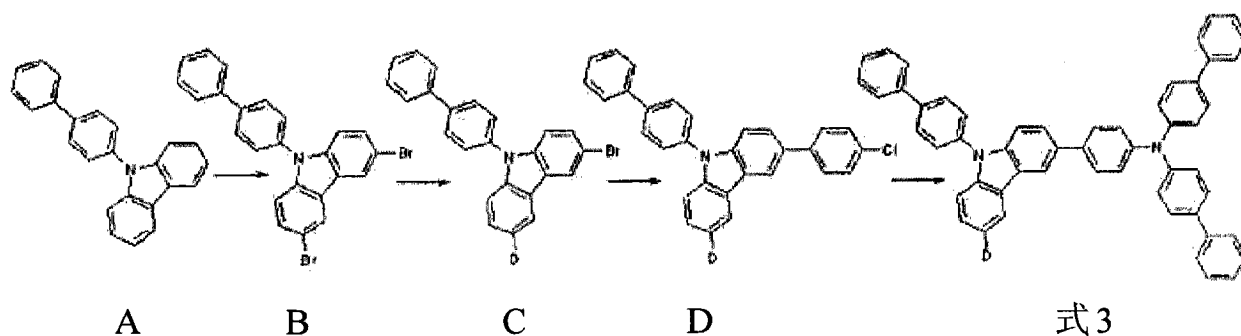
[0102] 将实施例 1-2 制备的化合物 B (12g, 37.2mmol) 和 4- 氯苯基硼酸 (6.3g, 40mmol) 溶解在四氢呋喃 (50ml) 中, 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (0.86g, 0.74mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液, 并回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 将有机层分离并用无水硫酸镁干燥。在减压下进行蒸馏, 用乙醇重结晶, 制得化合物 C (11g, 收率 84%)。MS : $[M+H]^+ = 354$ 。

[0103] < 实施例 1-4> 化合物 2 的制备

[0104] 将实施例 1-3 制备的化合物 C (4g, 11.3mmol) 和双 (4- 联苯基) 胺 (4.18g, 13mmol) 溶解在二甲苯 (100ml) 中, 向其中加入叔丁醇钠 (1.4g, 14.7mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.11g, 0.23mmol), 在氮气氛围中回流 5 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土 (acidic white clay), 并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏, 使用 10/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯化, 制得式 2 (3.9g, 收率 54%)。MS : $[M+H]^+ = 639$ 。

[0105] < 实施例 2> 式 3 所示化合物的制备

[0106]



[0107] < 实施例 2-1> 化合物 A 的制备

[0108] 将咔唑 (20g, 119.6mmol) 和 (4- 溴联苯) (28g, 120mmol) 溶解在二甲苯 (400ml) 中, 向其中加入叔丁醇钠 (15g, 156mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.6g, 1.2mmol), 在氮气氛围中回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 将制备的固体过滤, 依次用甲苯和乙醇洗涤, 并进行干燥, 制得化合物 A (31.8g, 收率 83%) MS: $[M+H]^+ = 320$ 。

[0109] < 实施例 2-2> 化合物 B 的制备

[0110] 将实施例 2-1 制备的化合物 A (30g, 93.9mmol) 溶解在氯仿中 (500ml) 中, 向其中加入 N- 溴丁二酰亚胺 (35.6g, 200mmol), 并在常温下搅拌 5 小时。然后向反应液中加入蒸馏水并萃取有机层。将有机层在减压下蒸馏, 并用四氢呋喃和乙醇重结晶, 从而制得化合物 B (39.4g, 收率 88%)。MS: $[M+H]^+ = 478$ 。

[0111] < 实施例 2-3> 化合物 C 的制备

[0112] 将实施例 2-2 制备的化合物 B (35g, 73.3mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (500ml) 中, 在 -78°C 下向其中滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 29.3ml, 73.3mmol), 1 小时后, 向其中加入重水 (2.24g, 112mmol)。加热使温度升至常温后, 向其中加入水 (50ml), 并进行搅拌, 然后分离出有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 在减压下进行蒸馏, 用己烷重结晶, 制得化合物 C (14g, 收率 48%)。MS: $[M+H]^+ = 400$ 。

[0113] < 实施例 2-4> 化合物 D 的制备

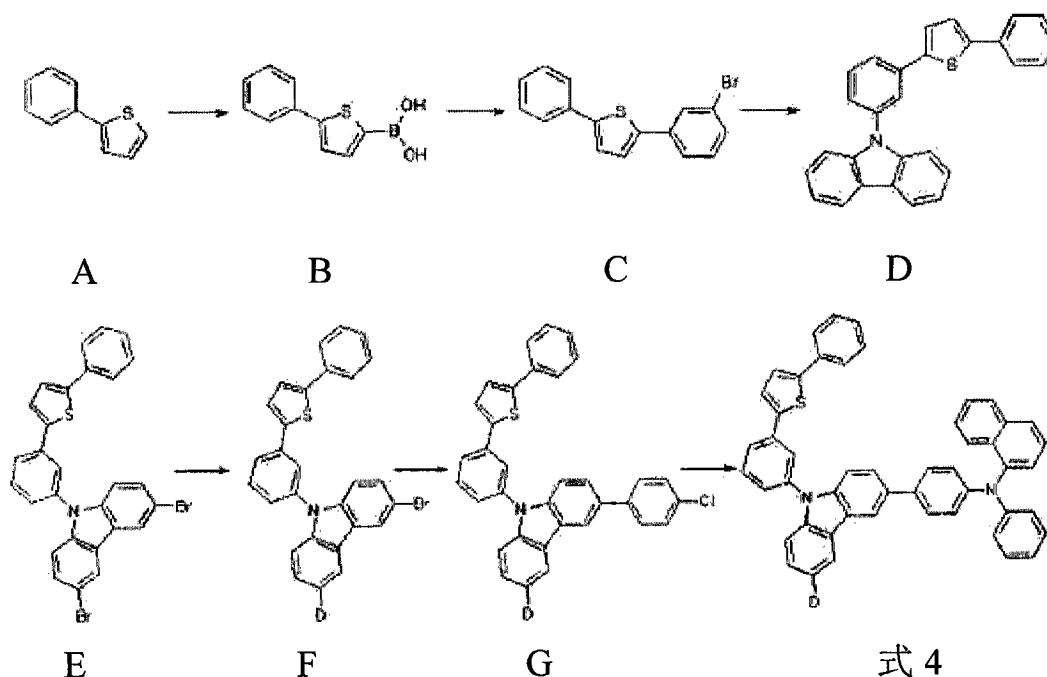
[0114] 将实施例 2-3 制备的化合物 C (14g, 35mmol) 和 4- 氯苯基硼酸 (5.9g, 38mmol) 溶解在四氢呋喃 (150ml) 中, 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (0.81g, 0.7mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液, 并回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 将制备的固体过滤, 依次用水和乙醇洗涤, 干燥后制得化合物 D (12.8g, 收率 85%) MS: $[M+H]^+ = 431$ 。

[0115] < 实施例 2-5> 式 3 化合物的制备

[0116] 将实施例 2-4 制备的化合物 D (10g, 23.2mmol) 和双 (4- 联苯基) 胺 (7.7g, 24mmol) 溶解在二甲苯 (100ml) 中, 向其中加入叔丁醇钠 (2.9g, 30mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.11g, 0.23mmol), 在氮气氛围中回流 5 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 将制备的固体过滤。依次用甲苯和乙醇洗涤, 将其溶解在氯仿中, 向其中加入酸性白土, 并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏, 用四氢呋喃和乙醇重结晶, 制得式 3 化合物 (10.1g, 收率 61%)。MS: $[M+H]^+ = 716$ 。

[0117] < 实施例 3> 式 4 所示化合物的制备

[0118]



[0119] < 实施例 3-1> 化合物 A 的制备

[0120] 将 2- 溴噻吩 (20g, 122.7mmol) 和苯基硼酸盐 (15.9g, 130.4mmol) 溶解在四氢呋喃 (150ml) 中, 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (2.9g, 2.5mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液, 并回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 分离出有机层并用无水硫酸镁干燥。然后在减压下蒸馏, 在 0℃ 下用己烷进行重结晶, 制得化合物 A (17.2g, 收率 87%)。MS: $[M+H]^+ = 161$ 。

[0121] < 实施例 3-2> 化合物 B 的制备

[0122] 将实施例 03-1 制备的化合物 A (15g, 93.6mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (300ml) 中, 在 -78℃ 下向其中滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 41.2ml, 103mmol), 1 小时后, 向其中加入硼酸三甲酯 (11.4g, 110mmol)。1 小时后, 向其中加入 1N 盐酸水溶液, 并加热升至常温。分离出有机层并用无水硫酸镁干燥, 在减压下蒸馏。用乙醚和己烷进行重结晶, 制得化合物 B (13g, 收率 68%)。MS: $[M+H]^+ = 205$ 。

[0123] < 实施例 3-3> 化合物 C 的制备

[0124] 将实施例 3-2 制备的化合物 B (13g, 63.7mmol) 和 1- 溴 -3- 碘苯 (19.8g, 70mmol) 溶解在四氢呋喃 (200ml) 中, 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (1.5g, 1.3mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液, 并回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 分离出有机层并用无水硫酸镁干燥。将其过滤后在减压下进行蒸馏, 用四氢呋喃和乙醇重结晶, 制得化合物 C (14.8g, 收率 74%)。MS: $[M+H]^+ = 316$ 。

[0125] < 实施例 3-4> 化合物 D 的制备

[0126] 将呋唑 (5g, 29.9mmol) 和实施例 3-3 制备的化合物 C (9.4g, 29.9mmol) 悬浮在二甲苯中, 向其中加入叔丁醇钠 (3.7g, 38mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.15g, 0.3mmol), 在氮气氛围中回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 将制备的固体过滤。依次用甲苯和乙醇洗涤, 干燥后制得化合物 D (9.5g, 收率 79%) MS: $[M+H]^+ = 402$ 。

[0127] < 实施例 3-5> 化合物 E 的制备

[0128] 将实施例 3-4 制备的化合物 D (9g, 22.4mmol) 溶解在氯仿 (100ml) 中, 向其中加入 N- 溴丁二酰亚胺 (8g, 45mmol), 并在常温下搅拌 5 小时。向反应液中加入蒸馏水并萃取有

机层。将有机层在减压下蒸馏,并用四氢呋喃和乙醇重结晶,从而制得化合物E(11.2g,收率89%)。MS:[M+H]⁺ = 560。

[0129] <实施例 3-6> 化合物 F 的制备

[0130] 将实施例 3-5 制备的化合物 E(11g, 19.7mmol) 溶解在无水四氢呋喃(200ml)中,在-78℃下向其中滴加正丁基锂(2.5M 己烷溶液,7.9ml, 19.7mmol),1 小时后,向其中加入重水(0.6g, 30mmol)。加热使温度升至常温后,向其中加入水(50ml),并搅拌,然后分离出有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥,过滤,并在减压下进行蒸馏。将其用四氢呋喃和乙醇重结晶,制得化合物 F(4.9g,收率 52%)。MS:[M+H]⁺ = 452。

[0131] <实施例 3-7> 化合物 G 的制备

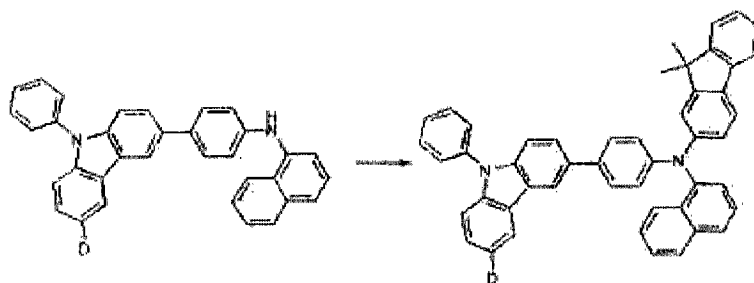
[0132] 将实施例 3-6 制备的化合物 F(4.5g, 9.3mmol) 和 4-氯苯基硼酸(1.7g, 11mmol) 溶解在四氢呋喃(100ml)中,向其中加入四(三苯基膦)钯(0.22g, 0.19mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液,并回流 12 小时。在反应完成后,冷却至常温,分离出有机层并用无水硫酸镁干燥。过滤后,在减压下进行蒸馏,用四氢呋喃和乙醇进行重结晶,制得化合物 G(3.8g,收率 79%) MS:[M+H]⁺ = 513。

[0133] <实施例 3-8> 式 4 化合物的制备

[0134] 将实施例 3-7 制备的化合物 G(3.5g, 6.8mmol) 和 N-苯基-1-萘胺(1.6g, 7.3mmol) 溶解在二甲苯(80ml)中,向其中加入叔丁醇钠(0.85g, 8.8mmol) 和双(三叔丁基膦)钯(0.04g, 0.08mmol),在氮气氛围中回流 5 小时。在反应完成后,冷却至常温,向其中加入酸性白土,并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏,用 7/1 的己烷/四氢呋喃溶剂和乙醇进行柱纯化,制得式 4 化合物(2.9g,收率 61%)。MS:[M+H]⁺ = 696。

[0135] <实施例 4> 式 7 所示化合物的制备

[0136]



A

式 7

[0137] <实施例 4-1> 化合物 A 的制备

[0138] 将实施例 1-3 制备的化合物 C(5g, 14.1mmol) 和 1-氨基萘(2g, 14mmol) 溶解在甲苯(80ml)中,向其中加入叔丁醇钠(1.7g, 18mmol) 和双(三叔丁基膦)钯(0.07g, 0.14mmol),在氮气氛围中回流 5 小时。在反应完成后,冷却至常温,向其中加入酸性白土,并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏,使用 10/1 的己烷/四氢呋喃溶剂和乙醇进行柱纯化,制得化合物 A(2.9g,收率 61%)。MS:[M+H]⁺ = 462。

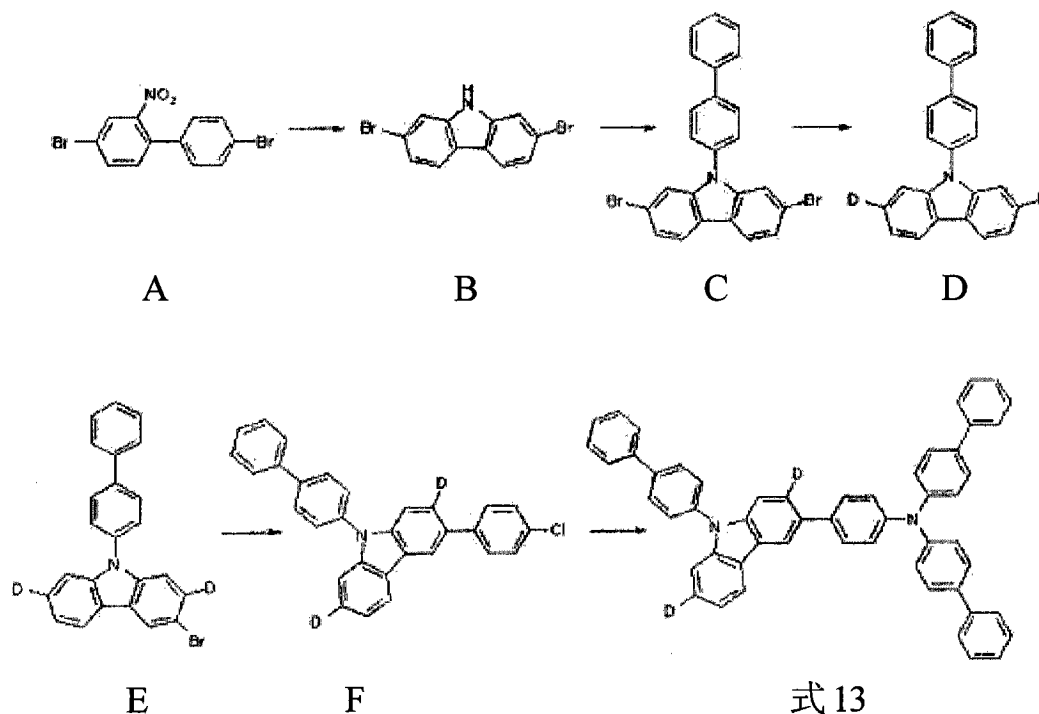
[0139] <实施例 4-2> 式 7 化合物的制备

[0140] 将实施例 4-1 制备的化合物 A(2.5g, 5.4mmol) 和 2-溴-9,9-二甲基芴(1.6g, 5.9mmol) 溶解在甲苯(80ml)中,向其中加入叔丁醇钠(0.67g, 7mmol) 和双(三叔丁基膦)钯(0.03g, 0.06mmol),在氮气氛围中回流 5 小时。在反应完成后,冷却至常温,向其中加入酸

性白土,并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏,使用 8/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯化,制得化合物 7(2.1g, 收率 59%)。MS : $[M+H]^+ = 654$ 。

[0141] < 实施例 5> 式 13 所示化合物的制备

[0142]



[0143] < 实施例 5-1> 化合物 A 的制备

[0144] 向硝酸 (40ml) 和乙酸 (40ml) 的混合溶液中慢慢地加入 4,4'-二溴联苯 (18g, 57.7mmol) 在二氯甲烷 (50ml) 和乙酸 (300ml) 中的悬浮液。18 小时后,将反应液倒入氢氧化钠水溶液中进行中和,并用二氯甲烷进行萃取。有机层用无水硫酸镁干燥并在减压下进行蒸馏,用甲醇进行重结晶,制得化合物 A(16.9g, 收率 82%)。MS : $[M+H]^+ = 358$ 。

[0145] < 实施例 5-2> 化合物 B 的制备

[0146] 将实施例 5-1 制备的化合物 A(16g, 44.8mmol) 和三苯基膦 (29.4g, 112mmol) 相互混合,在回流的情况下向其中加入邻二氯苯 (100ml) 并搅拌,在反应完成后,冷却至常温,并在减压下进行蒸馏。使用 3/1 的石油醚 / 二氯甲烷溶剂进行柱纯化,从而制得化合物 B(10.6g, 收率 73%)。MS : $[M+H]^+ = 326$ 。

[0147] < 实施例 5-3> 化合物 C 的制备

[0148] 将实施例 5-2 制备的化合物 B(10g, 30.7mmol)、碘代联苯 (11.2g, 40mmol) 和碳酸钾 (8.3g, 60mmol) 悬浮在二甲基乙酰胺 (100ml) 中,向其中加入铜 (2g, 31.5mmol),并在氮气中回流 12 小时。在反应完成后,冷却至常温,并过滤。将滤液倒入水中,用氯仿萃取,并用无水硫酸镁干燥。在减压下进行蒸馏,用 10/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯化,制得化合物 C(6.2g, 收率 42%)。MS : $[M+H]^+ = 478$ 。

[0149] < 实施例 5-4> 化合物 D 的制备

[0150] 将实施例 5-3 制备的化合物 C(6g, 12.6mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (100ml) 中,在 -78°C 下向其中滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 12.1ml, 30.2mmol), 1 小时后,向其中加入重水 (1.1g, 55mmol)。加热使温度升至常温后,向其中加入水 (30ml), 并搅拌,然后分离出

有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥,过滤,在减压下进行蒸馏。用四氢呋喃和乙醇进行重结晶,制得化合物 D(2.4g, 收率 59%)。MS : $[M+H]^+ = 322$ 。

[0151] < 实施例 5-5> 化合物 E 的制备

[0152] 将实施例 5-4 制备的化合物 D(2g, 6.2mmol) 溶解在氯仿 (60ml) 中,向其中加入 N- 溴丁二酰亚胺 (1.1g, 6.2mmol),并在常温下搅拌 5 小时。向反应液中加入蒸馏水并萃取有机层。在减压下蒸馏,并用四氢呋喃和乙醇重结晶,从而制得化合物 E(1.8g, 收率 73%)。MS : $[M+H]^+ = 401$ 。

[0153] < 实施例 5-6> 化合物 F 的制备

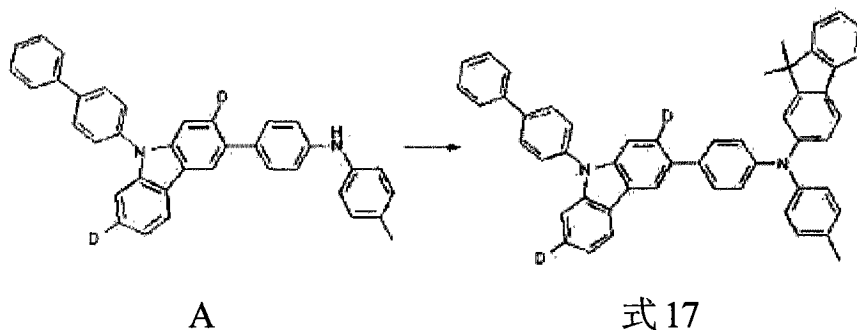
[0154] 将实施例 5-5 制备的化合物 E(1.5g, 3.7mmol) 和 4- 氯苯基硼酸 (0.69g, 4.4mmol) 溶解在四氢呋喃 (70ml) 中,向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (0.09g, 0.07mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液,并回流 12 小时。在反应完成后,冷却至常温,分离出有机层并用无水硫酸镁干燥。然后在减压下进行蒸馏,用四氢呋喃和乙醇进行重结晶,制得化合物 F(1.1g, 收率 69%) MS : $[M+H]^+ = 432$ 。

[0155] < 实施例 5-7> 式 13 化合物的制备

[0156] 将实施例 5-6 制备的化合物 F(1.1g, 2.5mmol) 和双 (4- 联苯基) 胺 (0.87g, 2.7mmol) 溶解在二甲苯 (50ml) 中,向其中加入叔丁醇钠 (0.32g, 3.3mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.02g, 0.04mmol),在氮气氛中回流 5 小时。在反应完成后,冷却至常温,向其中加入酸性白土,并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏,用四氢呋喃和乙醇进行重结晶,从而制得式 13 化合物 (1.1g, 收率 61%) MS : $[M+H]^+ = 717$ 。

[0157] < 实施例 6> 式 17 所示化合物的制备

[0158]



[0159] < 实施例 6-1> 化合物 A 的制备

[0160] 将实施例 5-6 制备的化合物 F(2g, 4.6mmol) 和对甲苯胺 (0.59g, 5.5mmol) 溶解在二甲苯 (50ml) 中,向其中加入叔丁醇钠 (0.58g, 6mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.02g, 0.04mmol),在氮气氛中回流 5 小时。在反应完成后,冷却至常温,向其中加入酸性白土,并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏,用 8/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯化,制得化合物 A(1.6g, 收率 69%) MS : $[M+H]^+ = 503$ 。

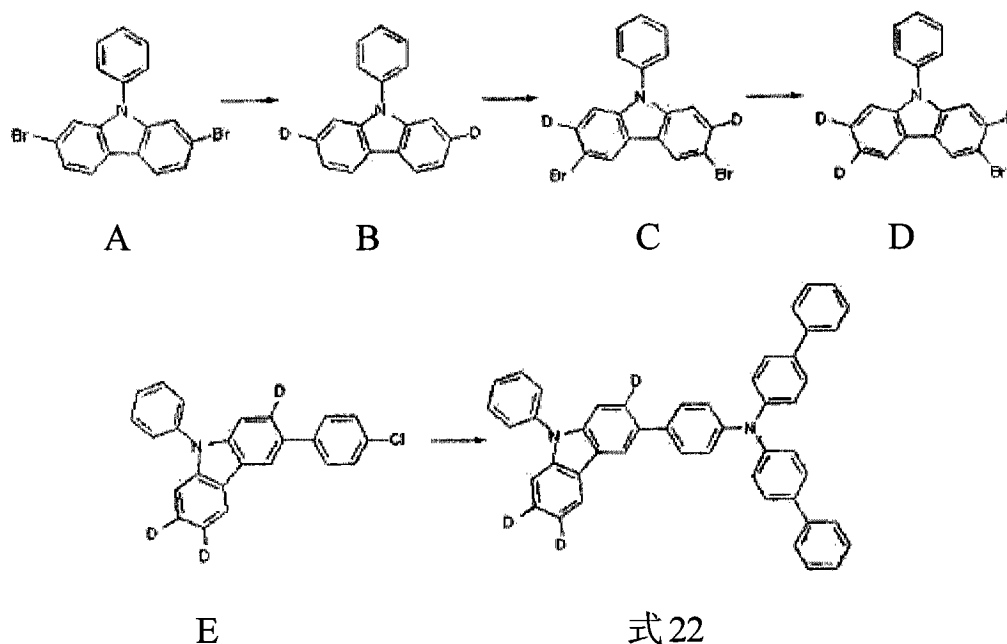
[0161] < 实施例 6-2> 式 17 化合物的制备

[0162] 将实施例 6-1 制备的化合物 A(1.5g, 3mmol) 和 2- 溴 -9,9- 二甲基芴 (0.9g, 3.3mmol) 溶解在二甲苯 (50ml) 中,向其中加入叔丁醇钠 (0.37g, 3.9mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.02g, 0.04mmol),在氮气氛中回流 5 小时。在反应完成后,冷却至常温,向其中加入酸性白土,并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏,使用 6/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯

化,从而制得式 17 化合物 (1.2g, 收率 58%)。MS: $[M+H]^+ = 695$ 。

[0163] < 实施例 7> 式 22 所示化合物的制备

[0164]



[0165] < 实施例 7-1> 化合物 A 的制备

[0166] 将实施例 5-2 制备的化合物 B (10g, 30.7mmol)、碘代苯 (8.2g, 40mmol) 和碳酸钾 (8.3g, 60mmol) 悬浮在二甲基乙酰胺 (100ml) 中, 向其中加入铜 (2g, 31.5mmol), 并在氮气氛中回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 并过滤。将滤液倒入水中, 用氯仿萃取, 并用无水硫酸镁干燥。在减压下进行蒸馏后, 用 12/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯化, 制得化合物 A (6.8g, 收率 55%)。MS: $[M+H]^+ = 402$ 。

[0167] < 实施例 7-2> 化合物 B 的制备

[0168] 将实施例 7-1 制备的化合物 A (6g, 15mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (100ml) 中, 在 -78°C 下向其中滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 13.2ml, 33mmol), 1 小时后, 向其中加入重水 (1.2g, 60mmol)。加热使温度升至常温后, 向其中加入水 (30ml), 并搅拌, 然后分离出有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 在减压下进行蒸馏。用乙醇进行重结晶, 制得化合物 B (2.6g, 收率 71%)。MS: $[M+H]^+ = 246$ 。

[0169] < 实施例 7-3> 化合物 C 的制备

[0170] 将实施例 7-2 制备的化合物 B (2.5g, 10.2mmol) 溶解在氯仿 (60ml) 中, 向其中加入 N-溴丁二酰亚胺 (3.9g, 22mmol), 并在常温下搅拌 5 小时。向反应液中加入蒸馏水并萃取有机层。在减压下蒸馏, 并用四氢呋喃和乙醇重结晶, 从而制得化合物 C (3.7g, 收率 90%)。MS: $[M+H]^+ = 404$ 。

[0171] < 实施例 7-4> 化合物 D 的制备

[0172] 将实施例 7-3 制备的化合物 C (3.5g, 8.7mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (80ml) 中, 在 -78°C 下向其中滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 3.5ml, 8.7mmol), 1 小时后, 向其中加入重水 (0.4g, 20mmol)。加热使温度升至常温后, 向其中加入水 (20ml), 并搅拌, 然后分离出有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 在减压下进行蒸馏。用己烷进行重结晶, 制得化合物 D (1.3g, 收率 46%)。MS: $[M+H]^+ = 326$ 。

[0173] < 实施例 7-5> 化合物 E 的制备

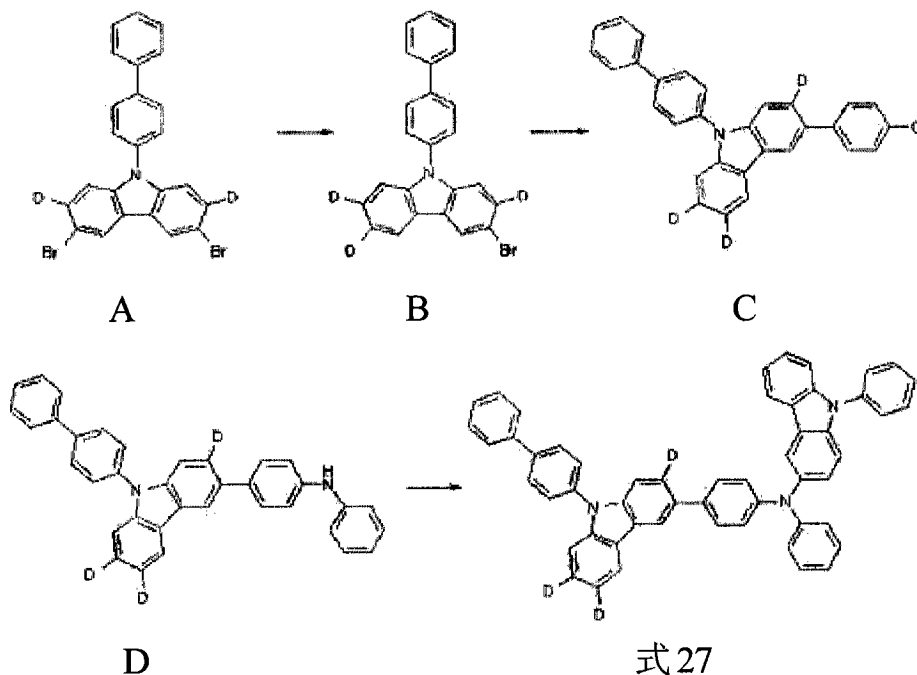
[0174] 将实施例 7-4 制备的化合物 D (1.2g, 3.7mmol) 和 4-氯苯基硼酸 (0.69g, 4.4mmol) 溶解在四氢呋喃 (70ml) 中, 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (0.09g, 0.07mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液, 并回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 分离出有机层并用无水硫酸镁干燥。在减压下进行蒸馏, 用四氢呋喃和乙醇进行重结晶, 制得化合物 E (0.95g, 收率 72%) MS: $[M+H]^+ = 357$ 。

[0175] < 实施例 7-6> 式 22 化合物的制备

[0176] 将实施例 7-5 制备的化合物 E (0.9g, 2.5mmol) 和双 (4-联苯基) 胺 (0.87g, 2.7mmol) 溶解在二甲苯 (50ml) 中, 向其中加入叔丁醇钠 (0.32g, 3.3mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.02g, 0.04mmol), 在氮气中回流 5 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土, 并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏, 用四氢呋喃和乙醇进行重结晶, 从而制得式 22 化合物 (1.2g, 收率 75%)。MS: $[M+H]^+ = 642$ 。

[0177] < 实施例 8> 式 27 所示化合物的制备

[0178]



[0179] < 实施例 8-1> 化合物 A 的制备

[0180] 将实施例 5-4 制备的化合物 D (5g, 15.6mmol) 溶解在氯仿 (80ml) 中, 向其中加入 N-溴丁二酰亚胺 (5.7g, 32mmol), 并在常温下搅拌 5 小时。在反应完成后, 过滤出制备的固体。将其依次用水和乙醇洗涤, 干燥后制得化合物 A (6.8g, 收率 91%)。MS: $[M+H]^+ = 480$ 。

[0181] < 实施例 8-2> 化合物 B 的制备

[0182] 将实施例 8-1 制备的化合物 A (6.5g, 13.6mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (100ml) 中, 在 -78°C 下向其中滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 5.4ml, 13.6mmol), 1 小时后, 向其中加入重水 (0.5g, 25mmol)。加热使温度升至常温后, 向其中加入水 (20ml), 并搅拌, 然后分离出有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 并在减压下进行蒸馏。用四氢呋喃和乙醇进行重结晶, 制得化合物 B (2.9g, 收率 53%)。MS: $[M+H]^+ = 402$ 。

[0183] < 实施例 8-3> 化合物 C 的制备

[0184] 将实施例 8-2 制备的化合物 B (2.5g, 6.2mmol) 和 4-氯苯基硼酸 (1.1g, 7mmol) 溶解在四氢呋喃 (70ml) 中, 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (0.09g, 0.07mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液, 并回流 12 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 分离出有机层并用无水硫酸镁干燥。在减压下进行蒸馏, 用四氢呋喃和乙醇进行重结晶, 制得化合物 C (2.1g, 收率 78%) MS: $[M+H]^+ = 433$ 。

[0185] < 实施例 8-4> 化合物 D 的制备

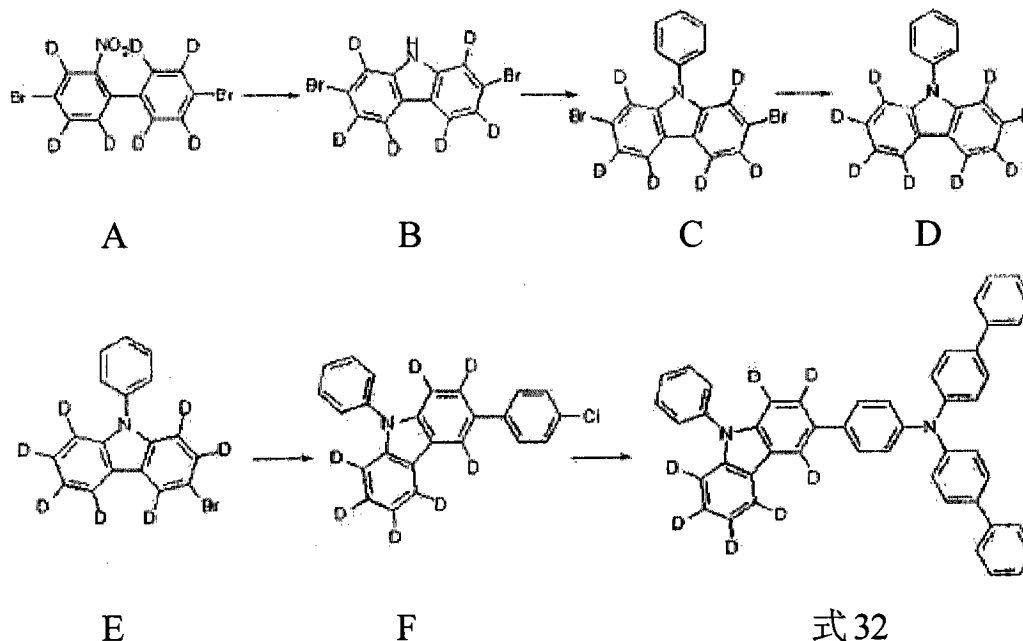
[0186] 将实施例 8-3 制备的化合物 C (2g, 4.6mmol) 和苯胺 (0.51g, 5.5mmol) 溶解在二甲苯 (60ml) 中, 向其中加入叔丁醇钠 (0.58g, 6mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.03g, 0.06mmol), 在氮气氛围中回流 5 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土, 并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏, 用 7/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯化, 制得化合物 D (1.6g, 收率 71%)。MS: $[M+H]^+ = 490$ 。

[0187] < 实施例 8-5> 式 27 化合物的制备

[0188] 将实施例 8-4 制备的化合物 D (1.5g, 3.1mmol) 和 3-溴-N-苯基吡唑 (1g, 3.1mmol) 溶解在二甲苯 (60ml) 中, 向其中加入叔丁醇钠 (0.38g, 4mmol) 和双 (三叔丁基膦) 钯 (0.02g, 0.04mmol), 在氮气氛围中回流 5 小时。在反应完成后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土, 并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏, 用 6/1 的己烷 / 四氢呋喃溶剂进行柱纯化, 制得式 27 化合物 (1.5g, 收率 66%)。MS: $[M+H]^+ = 731$ 。

[0189] < 实施例 9> 式 32 所示化合物的制备

[0190]



[0191] < 实施例 9-1> 化合物 A 的制备

[0192] 向硝酸 (50ml) 和乙酸 (50ml) 的混合溶液中慢慢地加入 4,4'-二溴联苯-D8 (20g, 62.4mmol) 在二氯甲烷 (60ml) 和乙酸 (400ml) 中的悬浮液。18 小时后, 将反应液倒入氢氧化钠水溶液中进行中和, 并用二氯甲烷进行萃取。有机层用无水硫酸镁干燥并在减压下进行蒸馏, 用甲醇进行重结晶, 制得化合物 A (17.5g, 收率 77%)。MS: $[M+H]^+ = 365$ 。

[0193] < 实施例 9-2> 化合物 B 的制备

[0194] 将实施例 9-1 制备的化合物 A (17g, 46.7mmol) 和三苯基膦 (30.6g, 116.8mmol)

相互混合,在回流的情况下向其中加入邻二氯苯(130ml)并搅拌,在反应完成后,冷却至常温,并在减压下进行蒸馏。使用 3/1 的石油醚 / 二氯甲烷溶剂进行柱纯化,制得化合物 B(10.9g,收率 71%)。MS:[M+H]⁺ = 332。

[0195] < 实施例 9-3> 化合物 C 的制备

[0196] 将实施例 9-2 制备的化合物 B(10g, 30.7mmol)、碘代苯(7.3g, 36mmol) 和碳酸钾(8.3g, 60mmol) 悬浮在二甲基乙酰胺(100ml) 中,向其中加入铜(2g, 31.5mmol),并在氮气氛中回流 12 小时。在反应完成后,冷却至常温,并过滤。将滤液倒入水中,用氯仿萃取,并用无水硫酸镁干燥。在减压下进行蒸馏,用 10/1 的己烷 / 四氢呋喃的溶剂进行柱纯化,制得化合物 C(6.1g,收率 50%)。MS:[M+H]⁺ = 408。

[0197] < 实施例 9-4> 化合物 D 的制备

[0198] 将实施例 9-3 制备的化合物 C(6g, 14.7mmol) 溶解在无水四氢呋喃(120ml) 中,在 -78℃ 下向其中滴加正丁基锂(2.5M 己烷溶液, 12.9ml, 32.3mmol),1 小时后,向其中加入重水(1.2g, 60mmol)。加热使温度升至常温后,向其中加入水(30ml),并搅拌,然后分离出有机层。将有机层用无水硫酸镁干燥,过滤,并在减压下进行蒸馏。用乙醇进行重结晶,制得化合物 D(2.3g,收率 62%)。MS:[M+H]⁺ = 252。

[0199] < 实施例 9-5> 化合物 E 的制备

[0200] 将实施例 9-4 制备的化合物 D(2g, 8mmol) 溶解在氯仿(60ml) 中,向其中加入 N-溴丁二酰亚胺(1.4g, 8mmol),并在常温下搅拌 5 小时。向反应液中加入蒸馏水并萃取有机层。将有机层在减压下蒸馏,无需提纯就可进行下一步反应。

[0201] < 实施例 9-6> 化合物 F 的制备

[0202] 将实施例 9-5 制备的化合物 E 和 4-氯苯基硼酸(1.5g, 9.6mmol) 溶解在四氢呋喃(80ml) 中,向其中加入四(三苯基膦)钯(0.18g, 0.16mmol) 和 2N 碳酸钾水溶液,并回流 12 小时。在反应完成后,冷却至常温,分离出有机层并用无水硫酸镁干燥。在减压下进行蒸馏,用 12/1 的己烷 / 四氢呋喃的溶剂进行柱纯化,制得化合物 F(1.1g,收率 39%)MS:[M+H]⁺ = 361。

[0203] < 实施例 9-7> 式 32 化合物制备

[0204] 将实施例 9-6 制备的化合物 F(1g, 2.8mmol) 和双(4-联苯基)胺(0.9g, 2.8mmol) 溶解在二甲苯(50ml) 中,向其中加入叔丁醇钠(0.35g, 3.6mmol) 和双(三叔丁基膦)钯(0.02g, 0.04mmol),在氮气氛中回流 5 小时。在反应完成后,冷却至常温,向其中加入酸性白土,并搅拌。过滤后在减压下进行蒸馏,用四氢呋喃和乙醇进行重结晶,制得式 32 化合物(1.2g,收率 66%)。MS:[M+H]⁺ = 646。

[0205] < 实验实施例 1>

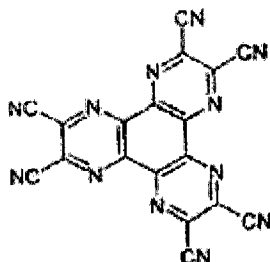
[0206] 将其上涂覆有厚度为 1500Å 以形成薄膜的 ITO(氧化铟锡)的玻璃基板放入其中溶有洗涤剂的蒸馏水中,并使用超声波进行洗涤。与此相关,使用由 Fischer 公司生产的产品作为洗涤剂,并且使用由 Millipore 公司制造的过滤器通过过滤两次而制备蒸馏水。洗涤 ITO 30 分钟之后,使用蒸馏水进行超声波洗涤 10 分钟两次。使用蒸馏水的洗涤完成之后,使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声波洗涤,然后进行干燥。接着,将其移入等离子体洗涤机中。另外,使用氧等离子体洗涤该基板 5 分钟,然后将其移入真空蒸镀机中。

[0207] 在通过上述方法制备的透明 ITO 电极上,通过加热将下列化学式所示的六腈六氮

杂苯并菲 (Hexanitride hexaazatriphenylene) (下文,称为“HAT”)真空沉积至**500 Å**的厚度,从而形成空穴注入层。

[0208] [HAT]

[0209]



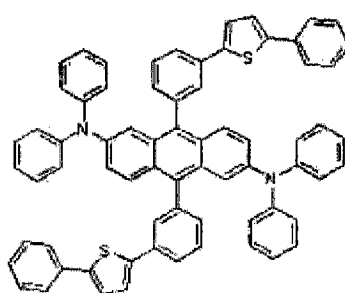
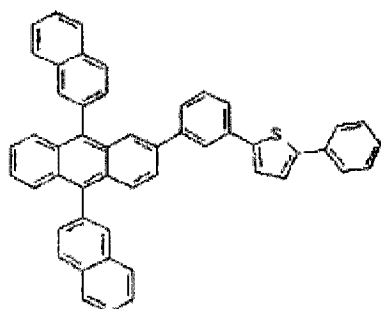
[0210] 通过加热将实施例 1 制备的式 2 化合物在空穴注入层上真空沉积至**400 Å**的厚度,从而形成空穴传输层。

[0211] 随后,在空穴传输层上,将以下所示的 GH 和 GD 按膜厚度比 20 : 1 真空沉积至**300 Å**的厚度,从而形成发光层。

[0212] [GH]

[GD]

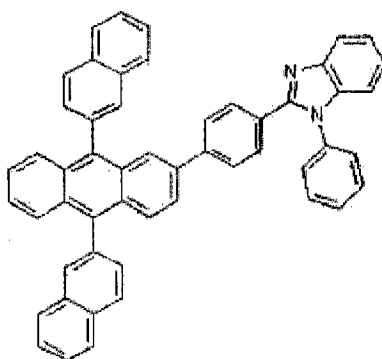
[0213]



[0214] 在发光层上,将以下所示的电子传输材料真空沉积至**200 Å**的厚度,从而形成电子注入层和电子传输层。

[0215] [电子传输材料]

[0216]



[0217] 将具有**12 Å**厚度的氟化锂 (LiF) 和具有**2000 Å**厚度的铝依次沉积在所述电子注入层和电子传输层上以形成阴极。

[0218] 在上述步骤中,将有机材料的沉积速率保持在**0.4~0.7 Å/sec**之间,此外,在该阴极上,分别以**0.3 Å/sec**和**2 Å/sec**的速率沉积氟化锂和铝,在沉积过程中,将真空度保持在 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-8}$ 托之间。

[0219] 对上述制备的有机发光器件施以 4.6V 的正向电流密度,结果在 28cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.65) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 300 小时。

[0220] < 实验实施例 2>

[0221] 除了用式 3 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0222] 对上述制备的发光器件施以 4.7V 的正向电流密度,结果在 30cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.31,0.64) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 310 小时。

[0223] < 实验实施例 3>

[0224] 除了用式 4 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0225] 对上述制备的发光器件施以 4.5V 的正向电流密度,结果在 29cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.65) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 340 小时。

[0226] < 实验实施例 4>

[0227] 除了用式 7 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0228] 对上述制备的发光器件施以 4.6V 的正向电流密度,结果在 29cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.31,0.65) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 320 小时。

[0229] < 实验实施例 5>

[0230] 除了用式 13 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0231] 对上述制备的发光器件施以 4.7V 的正向电流密度,结果在 30cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.64) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 350 小时。

[0232] < 实验实施例 6>

[0233] 除了用式 17 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0234] 对上述制备的发光器件施以 4.6V 的正向电流密度,结果在 29cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.31,0.65) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 330 小时。

[0235] < 实验实施例 7>

[0236] 除了用式 22 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0237] 对上述制备的发光器件施以 4.5V 的正向电流密度,结果在 29cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.65) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 370 小时。

[0238] < 实验实施例 8>

[0239] 除了用式 27 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0240] 对上述制备的发光器件施以 4.6V 的正向电流密度,结果在 29cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.64) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 360 小时。

[0241] < 实验实施例 9>

[0242] 除了用式 32 的化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

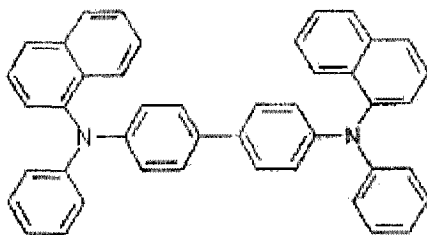
[0243] 对上述制备的有机发光器件施以 4.7V 的正向电流密度,结果在 30cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.65) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 390 小时。

[0244] < 对比实施例 1>

[0245] 除了用下式的 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0246] [NPB]

[0247]



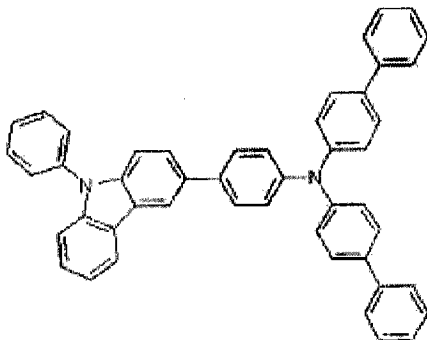
[0248] 对上述制备的发光器件施以 4.5V 的正向电流密度,结果在 27cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.64) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 140 小时。

[0249] < 对比实施例 2>

[0250] 除了用下式的 HT1 化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0251] [HT1]

[0252]



[0253] 对上述制备的发光器件施以 4.6V 的正向电流密度,结果在 28cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.31,0.64) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 250 小

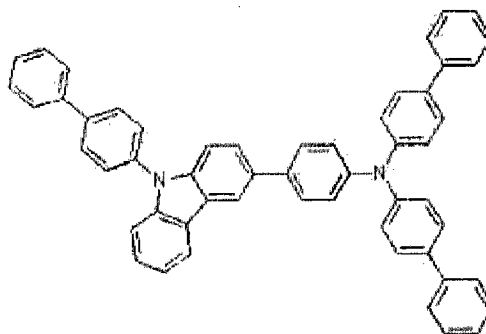
时。

[0254] <对比实施例 3>

[0255] 除了用下式的 HT2 化合物代替式 2 的化合物之外,按照与实验实施例 1 相同的方法制备有机发光器件。

[0256] [HT2]

[0257]



[0258] 对上述制备的发光器件施以 4.7V 的正向电流密度,结果在 29cd/A 观察到了其中在电流密度为 50mA/cm² 时色坐标为 (0.32,0.65) 的绿光,而且 90% 的亮度的寿命为 270 小时。

[0259] 工业实用性

[0260] 本发明的化合物可用于有机发光器件,而且包含该化合物作为有机材料层的有机发光器件能极大地提高其寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性。

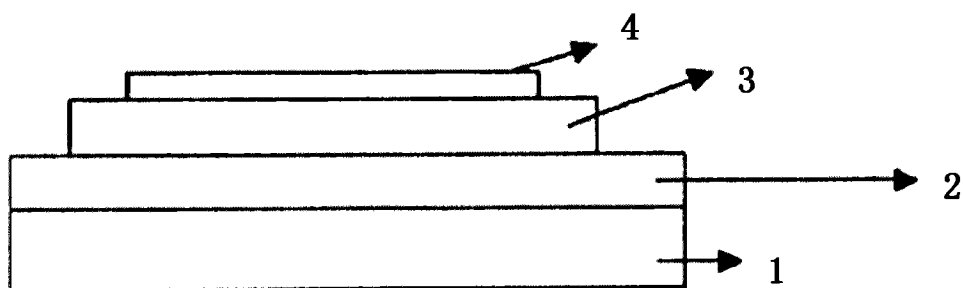


图 1

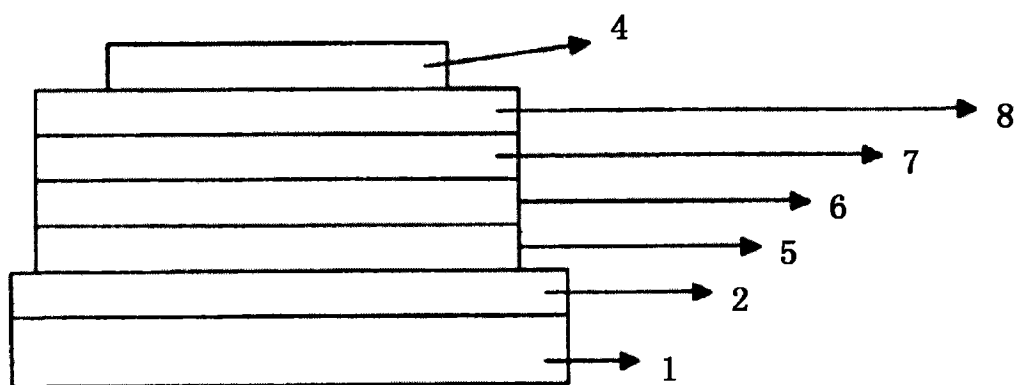


图 2

专利名称(译)	新型化合物和使用该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	CN101896574A	公开(公告)日	2010-11-24
申请号	CN200880119858.2	申请日	2008-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
[标]发明人	李载澈 金公谦 洪性佶 朴胎润		
发明人	李载澈 金公谦 洪性佶 朴胎润		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0072 C09K2211/1092 C09K2211/1029 H01L51/0061 H01L51/5048 C07D409/14 H01L51/0068 H01L51/5088 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C07D409/10		
代理人(译)	刘晔 朱梅		
优先权	1020070113852 2007-11-08 KR 1020080073238 2008-07-25 KR		
其他公开文献	CN101896574B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种能极大地提高有机发光器件的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性的新型化合物，和在有机化合物层中包含该化合物的有机发光器件。

